

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241450

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

---

(51)Int.Cl.

C08F291/00  
C04B 24/26  
C04B 24/28  
C08F261/12  
C09D151/00  
C09J151/00

---

(21)Application number : 2001-377545

(71)Applicant : WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &  
CO KG

(22)Date of filing : 11.12.2001

(72)Inventor : WEITZEL HANS-PETER DR  
PEETAA BARU  
TSCHIRNER PETER

---

(30)Priority

Priority number : 2000 10062176    Priority date : 14.12.2000    Priority country : DE

---

(54) POLYVINYL ACETAL-GRAFT POLYMER, ITS PRODUCTION METHOD, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer which exhibits good viscosity or cement stability in cement use and does not inhibit cement hardening.

SOLUTION: This polyvinyl acetal-graft polymer is in the form of an aqueous dispersion or of a powder redispersible in water and is prepared by grafting polyvinyl acetal having 0-5.0 mol% vinyl acetate units, 75-95 mol% vinyl alcohol units, and 0.1-20 mol% (3-7C)-aldehyde-derived acetal units onto an emulsion polymer or a suspension polymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Vinyl ester, acrylic ester (meta), a vinyl aromatic compound, Are based on the emulsion polymer or suspension polymer which consists of other monomers in which these and copolymerization are possible by one or more sorts of monomers from the group which includes olefin, 1, and 3-diene and a vinyl halogenide, and the case. They are aqueous dispersion liquid or the polyvinyl-acetal-graft polymer of the form of the powder in which the re-distribution to underwater is possible. This The polyvinyl-acetal-graft polymer by which the graft is carried out by the polyvinyl acetal which has 0.1-20 mol % of acetal units guided from the aldehyde which has 3-7 75-95 mol % and C-atoms of 0-5.0 mol % and vinyl alcohol units of vinyl acetate units.

[Claim 2] The vinyl ester of alpha-branching monocarboxylic acid which has vinyl acetate and 9-11 C-atoms, a vinyl chloride, ethylene, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propylacrylate, propyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, the polyvinyl-acetal-graft polymer according to claim 1 on the basis of one or more sorts of monomers from the group of styrene.

[Claim 3] The polyvinyl-acetal-graft polymer according to claim 1 or 2 to which the polyvinyl alcohol which has 10-20 mol % of acetal units guided, respectively from the aldehyde which has 3-7 80-98 mol % and C-atoms of vinyl alcohol units, the mixture between these aldehydes, or the mixture of these aldehydes and acetaldehydes, and which was acetalized partially is characterized by carrying out the graft as a polyvinyl acetal.

[Claim 4] Vinyl ester, acrylic ester (meta), a vinyl aromatic compound, Other monomers in which these and copolymerization are possible by one or more sorts of monomers from the group which includes olefin, 1, and 3-diene and a vinyl halogenide,

and the case in an aqueous medium Or a suspension polymerization is carried out. radical initiation is carried out under the existence beyond protective colloid a1 sort -- making -- an emulsion polymerization -- by the case Then, by drying the obtained polymer dispersion liquid under the existence beyond atomization protective colloid b1 sort It is the approach of manufacturing aqueous dispersion liquid or the polyvinyl-acetal-graft polymer of a powdered form in which the re-distribution to underwater is possible, and a polymerization is carried out with the pH-values 5-8 in that case. As protective colloid a 75-99 mol % of 0-5.0 mol % and vinyl alcohol units of vinyl acetate units, It has 0.1-20 mol % of acetal units guided from the aldehyde which has 3-7 C-atoms. The process of the polyvinyl-acetal-graft polymer which uses protective colloid which uses the polyvinyl alcohol acetalized partially and is different from a as atomization protective colloid b whose viscosity of basic polyvinyl alcohol is 2 - 30mPas.

[Claim 5] The polyvinyl alcohol by which partial saponification was carried out as atomization colloid b, A polyvinyl pyrrolidone, polysaccharide, a cellulose, and its carboxymethyl -, Methyl -, hydroxyethyl -, a hydroxypropyl-derivative, a protein, An soybean protein, gelatin, lignin sulfonate, the Pori (meta) acrylic acid, The copolymer of acrylate and a carboxyl functionality comonomer unit, (Meta) The Pori (meta) acrylamide, a polyvinyl sulfonic acid, and its water-soluble copolymer, The approach according to claim 4 characterized by using one or more sorts from the group which includes melamine formaldehyde sulfonate, naphthalene formaldehyde sulfonate, and styrene maleic-acid - and a vinyl ether maleic-acid-copolymer.

[Claim 6] The approach according to claim 4 or 5 which inserts in parts for all protective colloid a, or inserts in partially and is characterized by supplying partially.

[Claim 7] The approach according to claim 5 characterized by using the polyvinyl alcohol which is the HEPURA viscosity 1 in 80-95-mol % and 4% water solution - 30mPas whenever [ hydrolysis ], and by which partial saponification was carried out as atomization protective colloid b.

[Claim 8] as a preparation component -- a case -- an inorganic hydraulic binder -- combining -- use of a polyvinyl-acetal-graft polymer given [ to claims 1-3 in the form of the powder in which the re-distribution to underwater / to structural adhesives, a mortar agent, a putty ingredient, a floor putty ingredient, a flowing ingredient, a seal slurry, eye coating mortar, and a coloring agent / the / aqueous dispersion liquid or underwater / is possible ] in any 1 term.

[Claim 9] Use of a polyvinyl-acetal-graft polymer given [ to claims 1-3 as a binder for coating, a coloring agent, and adhesives ] in any 1 term.

[Claim 10] Use of a polyvinyl-acetal-graft polymer given [ to claims 1-3 as coating and the binder for textiles and papers ] in any 1 term.

[Claim 11] Use according to claim 8 into tile adhesives and perfect heat insulation adhesives.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the aqueous dispersion liquid or polyvinyl-acetal-graft polymer of a powdered form in which the re-distribution to underwater is possible, process, and its use.

[0002]

[Description of the Prior Art] Especially the polymer stabilized with protective colloid is the form of the polymer powder which may be re-distributed to aqueous dispersion liquid or underwater, and is used for various applications as for example, cement Mr. tile adhesives as various coating or adhesives for base materials. Generally as protective colloid, polyvinyl alcohol is used. Since use of polyvinyl alcohol contributes to the very thing robustness (for example, adhesion tension value in tile adhesives (Haftzugswerte)) as compared with the system stabilized by the low molecular weight compound (emulsifier), it is worthy. However, a problem may arise in the case of manufacture of the polymer stabilized with protective colloid, and use. A formulation (Rezeptur) should be stabilized by fixed time amount in the main use field of re-distribution powder over using it especially for amelioration of a polymer of a mortar property in the form of the re-distribution powder, and the processing degree of hardness (viscosity - or cement stability) must not essentially be changed. Polyvinyl alcohol stabilization polymer powder is indicated by EP-A149098, EP-A477900, and WO-A 99/16794. As for these properties, in many cases, being improved is desirable although such polymer powder stabilized with polyvinyl alcohol shows a good viscosity property and a good working characteristic for a cement application.

[0003] Especially the sulfonate functionality polyvinyl acetal is well-known as protective colloid in the case of manufacture of aqueous polymer dispersion liquid. The sulfonate functionality polyvinyl acetal by which ten-mol% of OH-radical is acetalized by the sulfonate functionality aldehyde by DE-A3316948 is indicated.

EP-A655464 are related with the process of the polymer dispersion liquid stabilized with protective colloid, and the polyvinyl acetal which has the high degree of acetalization and a sulfonate radical to 20-mol % as protective colloid is used in that case.

[0004] EP-A1020493 have indicated the process of the dispersion-liquid powder stabilized with protective colloid, in that case, the polymer dispersion liquid used as a foundation are stabilized with the polyvinyl alcohol as protective colloid, and the polyvinyl alcohol partially acetalized as atomization protective colloid (Verduesungsschutzkolloid) for these desiccation is used. As protective colloid in a polymerization, using this partial acetalization polyvinyl alcohol is excepted. It is because it, that is, these must be added with a low pH-value and it precipitates from a water solution at an elevated temperature. In order to manufacture freezing stability aqueous dispersion liquid, it is well-known from DE-B1202982 to use partial acetalization polyvinyl alcohol as protective colloid. The polyvinyl alcohol or the polyvinyl acetal which has high vinyl acetate content and by which partial saponification was carried out is used in that case. Manufacture of the polyvinyl acetate which equipped DD-A222880 with the improved waterproofness is indicated. This is obtained by carrying out the polymerization of the vinyl acetate under existence of the polyvinyl alcohol acetalized by the acetaldehyde.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the polymer which has good viscosity stability or cement stability, and does not check cement hardening as compared with a polyvinyl alcohol stabilization polymer in the case of use for a cement application.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The object of this invention Vinyl ester, acrylic ester (meta), a vinyl aromatic compound, Are based on the emulsion polymer or suspension polymer which consists of other monomers in which these and copolymerization are possible by one or more sorts of monomers from the group which includes olefin, 1, and 3-diene and a vinyl halogenide, and the case. They are aqueous dispersion liquid or the polyvinyl-acetal-graft polymer of the form of the powder in which the re-distribution to underwater is possible. This The graft is carried out by the polyvinyl acetal which has 0.1-20 mol % of acetal units guided from the aldehyde which has 3-7 75-95 mol % and C-atoms of 0-5.0 mol % and vinyl alcohol units of vinyl acetate units.

[0007] Other objects of this invention Vinyl ester, acrylic ester (meta), Other monomers in which these and copolymerization are possible by one or more sorts of

monomers from the group which includes vinyl aromatic compound, olefin, 1, and 3-diene and a vinyl halogenide, and the case in an aqueous medium Or a suspension polymerization is carried out. the bottom of the existence beyond protective colloid a1 sort -- a radical initiation emulsion polymerization -- by the case Then, by drying the obtained polymer dispersion liquid under the existence beyond atomization protective colloid b1 sort It is the approach of manufacturing aqueous dispersion liquid or the polyvinyl-acetal-graft polymer of a powdered form in which the re-distribution to underwater is possible. In that case a polymerization It carries out with the pH-values 5-8. As protective colloid a 0-5.0 mol % of vinyl acetate units, It has 0.1-20 mol % of acetal units guided from the aldehyde which has 3-7 75-99 mol % and C-atoms of vinyl alcohol units. Protective colloid which has the viscosity 2 on the basis of polyvinyl alcohol - 30mPas and which uses the polyvinyl alcohol acetalized partially and is different from a as atomization protective colloid b is used.

[0008] Suitable vinyl ester is vinyl ester of a carboxylic acid which has 1-12 C-atoms. The vinyl ester 9, for example, VeoVa, or VeoVa10 (both proprietary product name of Firma Shell) of alpha-branching monocarboxylic acid of vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl-2-ethylhexanoate, vinyl laurate, 1-methylvinyl acetate, the vinyl pivalate, and 9-11 C-atoms is advantageous. Especially an advantageous thing is vinyl acetate.

[0009] The suitable monomer from the group of acrylic ester or methacrylic ester is ester of the alcohol of non-branching which has 1-15 C-atoms, or branching. Advantageous methacrylic ester or acrylic ester is methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propylacrylate, propyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, and 2-ethylhexyl acrylate. Methyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, and especially 2-ethylhexyl acrylate are advantageous.

[0010] As a vinyl aromatic compound, styrene, methyl styrene, and vinyltoluene are advantageous. An advantageous vinyl halogenide is a vinyl chloride. Advantageous olefins are ethylene and a propylene and advantageous dienes are 1,3-butadiene and an isoprene.

[0011] By the case, copolymerization of the auxiliary monomer of 0.1 - 5 mass % may be further carried out to the total mass of monomer mixture. Advantageously, the auxiliary monomer of 0.5 - 2.5 mass % is used. the example of an auxiliary monomer -- ethylene nature partial saturation monocarboxylic acid and dicarboxylic acid -- advantageous -- an acrylic-acid, methacrylic-acid, fumaric-acid, and maleic-acid; ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid amide and ethylene nature

unsaturated-carboxylic-acid nitril -- advantageous -- Monod [ of acrylamide, an acrylic nitril; fumaric acid, and a maleic acid ], and diester, for example, diethyl, -, and a diisopropyl ester list -- a maleic anhydride, an ethylene nature partial saturation sulfonic acid, or its salt -- they are a vinyl sulfonic acid and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid advantageously. Beforehand other examples A cross-linking comonomer, for example, a multiplex ethylene nature partial saturation comonomer, For example, they are a divinyl horse mackerel peat, diallyl maleate, allyl compound methacrylate, or a triaryl SHIANU rate. Or a back cross-linking comonomer (AGA), for example, an acrylamide glycolic acid, Methylacrylamide glycolic-acid methyl ester (MAGME), N-methylol acrylamide (NMA), N-methylol methacrylamide, It is ester of N-methylol allyl compound carbamate, alkyl ether, for example, the iso butoxy ether, or N-methylol acrylamide, N-methylol methacrylamide, and N-methylol allyl compound carbamate. An epoxide functionality comonomer, for example, glycidyl methacrylate, and glycidyl acrylate are also suitable. Other examples are a silicon functionality comonomer, for example, acrylic oxy-pro PIRUTORI (alkoxy) -, and a metacryloxy pro PIRUTORI (alkoxy)-silane, vinyl trialkoxysilane, and a vinyl methyl dialkoxo silane, and may contain for example, ethoxy - and an ethoxy propylene glycol ether-radical as an alkoxy group in that case. A compound like diacetone acrylamide and acetyl acetoxo ethyl acrylate, or - methacrylate is also mentioned to monomer which has hydroxy - or CO-radical, for example, methacrylic-acid -, and acrylic-acid hydroxyalkyl ester, for example, hydroxyethyl, -, hydroxypropyl -, hydroxy butyl acrylate, or - methacrylate list.

[0012] Group: The monomer or mixture containing one or more sorts of monomers from the vinyl ester of alpha-branching monocarboxylic acid which has vinyl acetate and 9-11 C-atoms, a vinyl chloride, ethylene, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propylacrylate, propyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and styrene is especially advantageous. Mixture of vinyl acetate and ethylene; Vinyl acetate and ethylene, mixture [ with the vinyl ester of alpha-branching monocarboxylic acid which has 9-11 C-atoms ]; -- mixture [ with n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and/or methyl methacrylate ]; -- styrene and group: -- methyl acrylate and ethyl acrylate -- Monomers [ one or more sorts of ] the mixture; vinyl acetate and the group from propylacrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate : Methyl acrylate, One or more sorts of monomers from ethyl acrylate, propylacrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, Mixture with ethylene may be the most desirable by the case, and said mixture may contain one or more sorts of said auxiliary monomer further by



the case in that case.

[0013] in that case, selection of a monomer or selection of the rate of the mass of a comonomer -- general -- glass transition temperature  $T_g - 50$  degrees C -  $+50$  degrees C are performed so that it may become  $-30$  degrees C -  $+40$  degrees C advantageously. The glass transition temperature  $T_g$  of a polymer is a well-known approach, and even if it uses a differential scanning calorimetry (DSC), it can be stopped.  $T_g$  can also be predicted in approximation by Fox equality. Fox T.G., Bull.Am.Physics :1 to which following formulas are applied by Soc.1 and 3,123 pages (1956)/ $T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$  [ $x_n$  expresses the mass fraction (Massebruch: mass %/100) of Monomer  $n$  among a formula, and  $T_{gn}$  is the glass transition temperature (kelvin) of the homopolymer of Monomer  $n$ ].  $T_g$  value about a homopolymer is Polymer. Handbook, the 2nd edition, J.Wiley&Sons, New York (1975).

[0014] 0.1-20 mol % of acetal units to which a suitable polyvinyl acetal is advantageously guided [ 75-99 mol% of 0-5 mol % and vinyl alcohol units of vinyl acetate units ], respectively from the aldehyde which has the C-atoms 4 and 6 or seven pieces advantageously 3-7 80-98-mol % and C-atoms -- it is 10-20-mol % and the polyvinyl alcohol which has 11-15-mol % advantageously especially and which was acetalized partially advantageously. The example of a suitable aldehyde is the mutual mixture of these aldehydes, or the mixture of these aldehydes and acetaldehydes at propionaldehyde, a butyraldehyde, pentanal, and a hexanal list. The viscosity of the polyvinyl alcohol used as the foundation of a polyvinyl acetal is 1 - 30mPas (DIN53015, 4% water solution, approach by 20-degree C HEPURA).

[0015] A polyvinyl acetal can be manufactured by the well-known manufacture approach of a polyvinyl acetal. It is desirable to acetalize a part or full saponification polyvinyl alcohol in the aqueous phase under an acid catalyst (a hydrochloric acid, sulfuric acid) at the raised temperature (30 degrees C - 80 degrees C).

Advantageously, a polyvinyl acetal is not isolated but is directly used for a polymerization as a water solution. It had become clear from 75-mol % that size, quantity - which has whenever [ adult hydrolysis ], and viscosity 1 - 30mPas (DIN53015, 2% water solution, approach by HEPURA) from 90-mol % advantageously, and full saponification polyvinyl alcohol were suitable start polyvinyl alcohol.

[0016] manufacture of a graft polymer -- an emulsion-polymerization method or a suspension-polymerization method -- it carries out by the emulsion-polymerization method advantageously, and, generally 40-100 degrees C of polymerization temperature are 60-80 degrees C advantageously in that case. Under a pressure,

generally copolymerization with a gas comonomer, for example, ethylene, 1,3-butadiene, or a vinyl chloride is 5bar – 100bar, and may be carried out. A polymerization is carried out with the pH-values 5–8.

[0017] Initiation of a polymerization is carried out to an emulsion polymerization or a suspension polymerization using the initiator of the water solubility which is common use, or monomer fusibility, or a redox initiator-combination object. The example of a water-soluble initiator is the sodium salt, the potassium salt and the ammonium salt, the hydrogen peroxide, t-butyl peroxide, the tert butylhydroperoxide, the pel oxo-potassium diphosphate, t-butyl pel oxo-pivalate, the cumene hydroperoxide, the isopropyl benzole mono-hydroperoxide, and azobisisobutyronitril of a peroxydisulfuric acid. The examples of a monomer fusibility initiator are JISECHIRU peroxy JIKARUBONETO, dicyclohexyl peroxy JIKARUBONETO, and dibenzoyl peroxide. Generally said initiator is used in the amount of 0.01 – 0.5 mass % to the total mass of a monomer.

[0018] Said initiator and reducing agent are combined and combined as a redox initiator, and an object is used. Suitable reducing agents are the sulfite of alkali metal and ammonium and a bisulfite, for example, a sodium sulfite, and the derivative of sulfoxylic acid, for example, sulfoxylic acid zinc, alkali formaldehyde sulfoxylate, for example, hydroxy methane sulfinic-acid sodium, and an ascorbic acid. The amount of reducing agents is 0.01 to 0.5 mass % advantageously to the total mass of a monomer.

[0019] For control of molecular weight, the adjustment matter can be used between polymerizations. When using a regulator, to the monomer which should be carried out a polymerization, these are used in the amount of 0.01 – 5.0 mass %, and with a reaction component, separately, premixing is carried out to this and they usually \*\*\*\*. The examples of such matter are n-dodecyl mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, mercaptopropionic acid, mercaptopropionic acid methyl ester, isopropanol, and an acetaldehyde. Advantageously, the adjustment matter is not used.

[0020] The polyvinyl acetal which should be carried out a graft in the case of a polymerization is used as protective colloid a. the rate of the polyvinyl-acetal protective colloid in a polymer -- respectively -- a part for a monomer -- receiving -- three to 20 mass % -- it is five to 15 mass % advantageously. Parts for all protective colloid can be inserted in, or can be inserted in partially, and can also be supplied partially. It is desirable to insert in advantageously the protective colloid which is at least 5 mass [ of the whole quantity ] %, and to insert in a part for \*\* and protective colloid completely mostly. Depending on the case, polyvinyl-acetal protective colloid a can be supplemented between polymerizations, and the polyvinyl

alcohol which has whenever [ other protective colloid b, for example, partial saponification, or full saponification polyvinyl alcohol, for example, 80-95 mol% of hydrolysis, ], and, the HEPURA viscosity 1 of 4% water solution - 30mPas (the approach by 20-degree C HEPURA, DIN53015) and by which partial saponification was carried out mostly can be used. It is advantageous to carry out a polymerization, without adding other protective colloid b.

[0021] It is advantageous to carry out a polymerization by emulsifier additive-free by the approach by this invention. It is sometimes exceptional still more nearly additionally advantageous to use a little emulsifier by 1 - 5 mass % to the amount of monomers by the case. A suitable emulsifier is a nonionic emulsifier at anionic and a cationic emulsifier list. For example, an anionic surfactant, for example, alkyl sulfate of the chain length of 8-18 C-atoms, Alkyl - or alkyl aryl ether sulfate which has 8-18 C-atoms in a hydrophobic group, and has ethylene - to 40 pieces, or a propylene oxide unit, Alkyl - or alkyl aryl sulfonate of 8-18 C-atoms, It is ester and half-ester with sulfo succinic acid, monohydric alcohol, or alkylphenol, or they are a nonionic surfactant, for example, the alkyl polyglycol ether which has 8-40 ethylene oxide units, or the alkyl aryl polyglycol ether.

[0022] A monomer is all inserted in, or can all be supplied, or can be inserted in partially, and can also supply the residue after polymerization initiation. It is advantageous to carry out so that 50 - 100 mass % may be inserted in to the total mass of a monomer and the residue may be supplied. All or a partial target can be made to be able to emulsify beforehand the component which can carry out separately (spatial and time) or should be supplied, and supply can supply it to him.

[0023] or [ that an auxiliary monomer can be similarly inserted in completely according to the chemical property ] -- or it can supply. Partial insertion or supply is also possible. or [ \*\*\*\*(ing) an auxiliary monomer in acetic-acid vinyl polymer depending on the copolymerization parameter ] -- or it inserts in. For example, an acrylic-acid derivative is \*\*\*\*(ed) and vinyl sulfonate can be inserted in. A monomer conversion ratio is controlled by initiator \*\*\*\*. An initiator is all supplied together.

[0024] It can be made to postpolymerize for \*\* monomer removal according to the postpolymerisation which used the well-known approach, for example, was started by the redox catalyst after termination of a polymerization. A \*\*\*\* monomer is [ with distillation ] also advantageously removable under reduced pressure with a case under the flow of inactive carrier gas, for example, air, nitrogen, or a steam, or installation.

[0025] the aquosity dispersion liquid obtained by the approach by this invention -- 30

to solid-state content 75 mass % -- it has 50 - 60 mass % advantageously. For manufacture of the polymer powder in which re-distribution in water is possible, a water dispersion is dried by fluidized bed drying, freeze drying, or spray drying after addition of protective colloid b (atomization protective colloid). As for dispersion liquid, it is advantageous to carry out spray drying. In that case, the spray dryer of common use can perform spray drying, and spraying can be performed using one component, two components, a multicomponent nozzle (Mehrstoffduesen), or a rotor plate. Generally, 45 degrees C - 120 degrees C, the range of outlet temperature is 60 degrees C - 90 degrees C advantageously, and it is chosen according to Tg of equipment and resin, and desired aridity.

[0026] The polyvinyl alcohol; polyvinyl pyrrolidone by which partial saponification of the suitable protective colloid b was carried out; The polysaccharide of the form of a water solution, For example, starch (an amylose and amylopectin), a cellulose, and its carboxymethyl -, Methyl -, hydroxyethyl -, a hydroxypropyl-derivative; A protein, For example, casein or caseinate, an soybean protein, gelatin; lignin sulfonate; A synthetic polymer, For example, the Pori (meta) acrylic acid, the copolymer of acrylate (meta) and a carboxyl functionality comonomer unit, The Pori (meta) acrylamide, a polyvinyl sulfonic acid, and its water-soluble copolymer; they are melamine formaldehyde sulfonate, naphthalene formaldehyde sulfonate, and styrene maleic-acid - and a vinyl ether maleic-acid-copolymer.

[0027] Generally, to the polymer component of aqueous polymer dispersion liquid, atomization protective colloid b is used with the gross mass of 3 - 30 mass %, and is advantageously used by 5 - 20 mass % to a polymer component. It is desirable to use the polyvinyl alcohol which has the HEPURA viscosity 1 in 80-95-mol % and 4% water solution - 30mPas (the approach by 20-degree C HEPURA, DIN53015) whenever [ hydrolysis ] and by which partial saponification was carried out. In other advantageous operation forms, other protective colloid is not used besides polyvinyl alcohol as atomization assistance.

[0028] On the occasion of atomization, content of the defoaming agent to 1.5 mass % has turned out to be very convenient to a base polymer. In the case of the powder which has especially low glass transition temperature by amelioration of blocking stability (Verblockungstabilitaet) in order to raise keeping, it can finish-machine advantageously to the total mass of a polymer component to the obtained powder with the antitack agent (Antiblockmittel) (anti-binder (Antibackmittel)) to 30 mass %. The examples of a antitack agent are calcium- of the particle size of the range of 10nm - 10 micrometers or Mg-carbonate, talc, gypsum fibrosum, silicic acid, a kaolin,

and silicate preferably.

[0029] the viscosity of the raw material which should be atomized -- < -- 500 mPas (20 rotations, Brookfield viscosity in 23 degrees C), it is adjusted about a solid-state content so that the value of <250mPas may be acquired advantageously. the solid-state content of the dispersion liquid which should be atomized -- > -- it is >40% advantageously 35%.

[0030] For amelioration of application technical characteristics, other additives can be added in the case of atomization. Other components of the distributed powder constituent contained in an advantageous operation form are a pigment, a bulking agent, a cellular stabilizer, and a hydrophobicity-ized agent.

[0031] A polyvinyl-acetal-graft polymer is the form of the powder in which re-distribution is possible, and can be used for aqueous dispersion liquid or underwater in the typical application range at this. As an example, there is a construction up chemistry product combined with a hydraulic binder (truss Porto land -, aluminate -, -, slag -, magnesia -, phosphate cement), for example, cement, gypsum fibrosum, and water glass by the case. Especially, it is used for structural adhesives, for example, tile adhesives, and perfect heat insulation adhesives, and a list by manufacture of a mortar agent, a putty ingredient, a floor putty ingredient, a flowing ingredient, a seal slurry, eye coating mortar, and a coloring agent. Furthermore, it is used as coating or the binder for textiles, textile materials, and papers as a binder for coating and adhesives.

[0032] The following examples explain this invention to a detail.

[0033]

[Example] The 89 mol % of polyvinyl butyral of degree-of-acetalization % and vinyl alcohol units of 11 mols was manufactured whenever [ polyvinyl-acetal 1 hydrolysis ] from the polyvinyl alcohol and the butyraldehyde of HEPURA viscosity 2mPas (the approach by 20-degree C HEPURA, DIN53015) in 98-mol % and 4% water solution.

[0034] The 89 mol % of polyvinyl butyral of degree-of-acetalization % and vinyl alcohol units of 11 mols was manufactured whenever [ polyvinyl-acetal 2 hydrolysis ] from the polyvinyl alcohol and the butyraldehyde of 98-mol % and HEPURA viscosity 3mPas.

[0035] The 89 mol % of polyvinyl butyral of degree-of-acetalization % and vinyl alcohol units of 11 mols was manufactured whenever [ polyvinyl-acetal 3 hydrolysis ] from the polyvinyl alcohol and the butyraldehyde of 98-mol % and HEPURA viscosity 4mPas.

[0036] 89 mol % [ of degree-of-acetalization % and vinyl alcohol units of 11 mols ] polyvinyl hexanal was manufactured whenever [ polyvinyl-acetal 4 hydrolysis ] from the polyvinyl alcohol and hexanal of 98-mol % and HEPURA viscosity 2mPas.

[0037] The 85 mol % of polyvinyl acetal of degree-of-acetalization % and vinyl alcohol units of 15 mols was manufactured whenever [ polyvinyl-acetal 5 hydrolysis ] from the polyvinyl alcohol and the acetaldehyde of 98-mol % and HEPURA viscosity 2mPas.

[0038] Example 1: the emulsion-polymerization polymerization container using a polyvinyl acetal 1 -- 180g of water, polyvinyl-acetal 1 (14% water solution)381g, and VeoVa10 107g and 427g of vinyl acetate were inserted in. this -- the emulsion was beforehand adjusted to the pH value 7.0, and it warmed to 50 degrees C. For initiation of a polymerization, tert butylhydroperoxide (0.2% water solution) and formaldehyde sodium sulfoxylide (0.3% water solution) were supplied in 3g /in an hour, respectively. Temperature was held at 65 degrees C by cooling. After [ of reaction initiation ] 30 minutes, it is VeoVa10. 107g, 427g of vinyl acetate, polyvinyl acetal 1 381g and \*\*\*\* of 57g of water were started. These amounts were supplied within 3 hours. Then, it was made to postpolymerize and cooled for further 1 hour. Completion dispersion liquid were adjusted to the pH value 7 [ about ]. Dispersion liquid had 48.6% of solid-state contents, and viscosity 83mPas. Whenever [ hydrolysis ], after addition of polyvinyl alcohol 5 mass % (a solid-state/solid-state) of viscosity 4mPas by 88-mol % and HEPURA, by the well-known approach, dispersion liquid were dispersed and were processed into powder. a fluidity with the obtained good powder -- having -- good -- re-distribution -- possible -- moreover, a non-lump -- it was voltinism (Blockstabil).

[0039] Example 2: the polymerization of vinyl acetate and VeoVa10 was carried out in the pressure autoclave to the bottom of existence of ethylene like the example 1 of an emulsion polymerization using a polyvinyl acetal 1. The ethylene content in a mixed polymer was about 8 mass %. Dispersion liquid had 54.7% of solid-state contents, and viscosity 305mPas. dispersion liquid disperse like Example 1 -- making -- a fluidity -- having -- re-distribution -- possible -- moreover, a non-lump -- the powder of voltinism was obtained.

[0040] Example 3: dispersion liquid were manufactured like Example 1 using the emulsion-polymerization polyvinyl acetal 2 using a polyvinyl acetal 2. Dispersion liquid had 54.0% of solid-state contents, and viscosity 890mPas. dispersion liquid disperse like Example 1 -- making -- a fluidity -- having -- re-distribution -- possible -- moreover, a non-lump -- the powder of voltinism was obtained.

[0041] Example 4: dispersion liquid were manufactured like Example 1 using the emulsion-polymerization polyvinyl acetal 3 using a polyvinyl acetal 3. Dispersion liquid had 50.5% of solid-state contents, and viscosity 955mPas. dispersion liquid disperse like Example 1 -- making -- fluid -- re-distribution -- possible -- moreover, a non-lump -- the powder of voltinism was obtained.

[0042] Example 5: dispersion liquid were manufactured like Example 1 using the emulsion-polymerization polyvinyl acetal 4 using a polyvinyl acetal 4. Dispersion liquid had 43.5% of solid-state contents, and viscosity 2400mPas. dispersion liquid disperse like Example 1 -- making -- a fluidity -- it is -- re-distribution -- possible -- moreover, a non-lump -- the powder of voltinism was obtained.

[0043] The example 6 of a comparison: The polymerization was carried out like Example 1, using a polyvinyl acetal 5 as emulsion-polymerization protective colloid using a polyvinyl acetal 5. Dispersion liquid were solidified.

[0044] The example 7 of a comparison: Dispersion liquid were manufactured like Example 1 using the emulsion-polymerization polyvinyl acetal 1 using a polyvinyl acetal 1. The pH value was not adjusted before the polymerization but was 4.2. Dispersion liquid were solidified.

[0045] The example 8 of a comparison: The polymerization of vinyl acetate and the ethylene was carried out with the mass ratio 93:7 like the process of the example 2 of an emulsion polymerization using polyvinyl alcohol. For stabilization, the polyvinyl alcohol of viscosity 4mPas by 88-mol % and HEPURA was used instead of polyvinyl-acetal-protective colloid by 8 mass % to vinyl acetate whenever [ hydrolysis ]. dispersion liquid disperse like Example 1 -- making -- a fluidity -- it is -- re-distribution -- possible -- moreover, a non-lump -- the powder of voltinism was obtained.

[0046] The example 9 of a comparison: The polymerization of vinyl acetate and VeoVa10 was carried out whenever [ hydrolysis ] with the mass ratio 80:20 like the process of the example 1 of an emulsion polymerization using polyvinyl alcohol to the bottom of existence of the polyvinyl alcohol of viscosity 4mPas by 88-mol % and HEPURA. dispersion liquid disperse like Example 1 -- making -- the non-lump in which re-distribution is fluid and possible -- the powder of voltinism was obtained.

[0047] The example 10 of a comparison: Like the process of the example 1 of spray drying using the emulsion polymerization and polyvinyl butyral using polyvinyl alcohol, it is a mass ratio 80:20, however the polymerization of vinyl acetate and VeoVa10 was carried out whenever [ hydrolysis ] to the bottom of existence of the polyvinyl alcohol of viscosity 4mPas by 88-mol % and HEPURA. Like Example 1, dispersion liquid were dispersed and the polyvinyl acetal 1 was used for them as atomization protective colloid at that time. The tack-free powder in which re-distribution is fluid and possible was obtained.

[0048] Measurement of cement stability: The cement mixture of the following preparation was stirred.

[0049]

<DP N=0008> Portland cement 82.5g calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) 10-40 micrometers 75g silica sand 200-500 micrometers 142g distribution object (powder) 29 (15) g water 100g of viscosity of such mixture was measured immediately after stirring (V0) and after 60 minutes (V60). Quotient:  $V60/V0$  is the scale of a viscosity rise and cement stability. 100 is hung on this value and it indicates as a % value.

[0050] The test result was summarized in Table 1.

[0051] The process by this invention brings about a cement stability polymer unexceptional. Cement stability is better than the case (examples 8-10 of a comparison) of the polyvinyl alcohol-stabilization powder which is used idiomatically and which can be compared.

[0052]

[Table 1]

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241450

(P2002-241450A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl.

識別記号

FI

特許コード (参考)

C 0 8 F 291/00

C 0 8 F 291/00

4 J 0 2 6

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

A 4 J 0 3 8

B 4 J 0 4 0

C

F

審査請求 有 請求項の数 11 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-377545(P2001-377545)

(22) 出願日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 6 2 1 7 6 . 7

(32) 優先日 平成12年12月14日 (2000.12.14)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 300006412

ワッカー ポリマー システムズ ゲゼル  
シャフト ミット ベシュレンクテル ハ  
フツング ウント コンパニー コマンデ  
イトゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハ  
ネス-ヘス-シュトラッセ 24

(72) 発明者 ハンス-ペーター ヴァイツェル

ドイツ連邦共和国 ライシャッハ ソンネ  
ンシュトラッセ 8

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアセタール-グラフトポリマー、その製法及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 セメント用途において、良好な粘度もしくはセメント安定性を有し、セメント硬化を阻害しないポリマーを提供すること。

【解決手段】 ビニルアセテート単位 0 ~ 5.0 モル %、ビニルアルコール単位 75 ~ 95 モル %、C-原子 3 ~ 7 個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位 0.1 ~ 20 モル % を有するポリビニルアセタールでグラフトされた、エマルジョンポリマー又はサスペンションポリマーを基礎とする、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタール-グラフトポリマー。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルエステル、(メタ)アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化合物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共重合可能な他のモノマーからなるエマルジョンポリマー又はサスペンションポリマーを基礎とする、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマーであって、これは、酢酸ビニル単位0~5、0モル%、ビニルアルコール単位75~95モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~20モル%を有するポリビニルアセタールでグラフトされている、ポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

【請求項2】 酢酸ビニル、C-原子9~11個を有する $\alpha$ -分枝モノカルボン酸のビニルエステル、塩化ビニル、エチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、スチレンの群からのモノマー1種以上を基礎とする、請求項1記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

【請求項3】 ビニルアルコール単位80~98モル%及びC-原子3~7個を有するアルデヒド又はこれらのアルデヒド相互の混合物又はこれらのアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物からそれぞれ誘導されるアセタール単位10~20モル%を有する、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールが、ポリビニルアセタールとしてグラフトされていることを特徴とする、請求項1又は2記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマー。

【請求項4】 ビニルエステル、(メタ)アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化合物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共重合可能な他のモノマーを水性媒体中で、保護コロイドa) 1種以上の存在下で、ラジカル開始させて、乳化重合又は懸濁重合させ、場合により、そうして得られたポリマー分散液を微粒化保護コロイドb) 1種以上の存在下に乾燥させることにより、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマーを、製造する方法であって、その際、重合をpH-値5~8で実施し、保護コロイドa) として、酢酸ビニル単位0~5、0モル%、ビニルアルコール単位75~99モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~20モル%を有し、基礎とするポリビニルアルコールの粘度が2~30mPa sである、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールを使用し、また、微粒化保護コロイドb) として、a) とは異

2

なる保護コロイドを使用する、ポリビニルアセタールーグラフトポリマーの製法。

【請求項5】 微粒化コロイドb) として、部分けん化されたポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、多糖類、セルロース及びそのカルボキシメチルー、メチルー、ヒドロキシエチルー、ヒドロキシプロピルー誘導体、プロテイン、大豆プロテイン、ゼラチン、リグニンスルホネート、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレートとカルボキシル官能性モノマー単位とのコポリマー、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びその水溶性コポリマー、メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸-及びビニルエーテルマレイン酸-コポリマーを包含する群からの1種以上を使用することを特徴とする、請求項4記載の方法。

【請求項6】 保護コロイドa) 分を、全て装入するか、又は部分的に装入しかつ部分的に供給することを特徴とする、請求項4又は5記載の方法。

【請求項7】 微粒化保護コロイドb) として、加水分解度80~95モル%及び4%水溶液中のヘブラー粘度1~30mPa sである部分けん化されたポリビニルアルコールを使用することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項8】 調合成分として、場合により無機水硬性結合剤と組み合わせて、建築用接着剤、漆喰剤、パテ材料、床パテ材料、流展材料、シールスラリー、目塗りモルタル及び着色剤への、その水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形で、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマーの使用。

【請求項9】 被覆剤、着色剤及び接着剤のための結合剤としての、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマーの使用。

【請求項10】 織物及び紙用の被覆剤及び結合剤としての、請求項1から3までのいずれか1項記載のポリビニルアセタールーグラフトポリマーの使用。

【請求項11】 タイル接着剤及び完全熱絶縁接着剤中への、請求項8記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタールーグラフトポリマー、その製法及びその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】保護コロイドで安定化されたポリマーは、特に、水性分散液又は水中に再分散し得るポリマー粉末の形で、多種多様の用途に、例えば種々の基材用の被覆剤又は接着剤として、例えばセメント様タイル接着剤として使用される。保護コロイドとしては、一般に、ポリビニルアルコールが使用される。ポリビニルアルコ

(3)

3

ールの使用は、低分子化合物（乳化剤）で安定化された系と比較して、自体堅牢性（例えばタイル接着剤における接着引張り値（Haftzugswerte））に貢献するので、価値がある。しかしながら、保護コロイドで安定化されたポリマーの製造及び使用の際に、問題が生じ得る。特に、ポリマーを、その再分散粉末の形で、モルタル特性の改良のために使用する際に、再分散粉末の主使用分野で、調合物（Rezeptur）が一定時間にわたり安定化されたままであるべきで、またその加工硬度（粘度又はセメント安定性）を本質的に変化させてはいけない。ポリ

ビニルアルコール安定化ポリマー粉末は、例えばEP-A 1 4 9 0 9 8、EP-A 4 7 7 9 0 0及びWO-A 9 9 / 1 6 7 9 4に記載されている。ポリビニルアルコールで安定化されたこのようなポリマー粉末は、良好な粘度特性及び加工特性を、セメント用途で示すが、多くの場合、これらの特性は、改良されることが望ましい。

【0003】特に、スルホネート官能性ポリビニルアセタールは、水性ポリマー分散液の製造の際の保護コロイドとして公知である。DE-A 3 3 1 6 9 4 8に、スルホネート官能性アルデヒドによりOH-基の10モル%までがアセタール化されているスルホネート官能性ポリビニルアセタールが記載されている。EP-A 6 5 5 4 6 4は、保護コロイドで安定化されたポリマー分散液の製法に関しており、その際、保護コロイドとして、高いアセタール化度及び20モル%までのスルホネート基を有するポリビニルアセタールが使用される。

【0004】EP-A 1 0 2 0 4 9 3は、保護コロイドで安定化された分散液粉末の製法を記載しており、その際、基礎となるポリマー分散液は、保護コロイドとしてのポリビニルアルコールで安定化されており、これらの乾燥のために、微粒化保護コロイド（Verduesungsschutzkolloid）として、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールが使用される。重合における保護コロイドとして、この部分アセタール化ポリビニルアルコールを使用することは、除外されている。それというのも、これらは、低pH-値で添加されねばならず、また、高温で水溶液から沈殿するからである。凍結安定水性分散液を製造するために、保護コロイドとして部分アセタール化ポリビニルアルコールを使用することは、DE-B 1 2 0 2 9 8 2から公知である。その際、高い酢酸ビニル含有率を有する部分けん化されたポリビニルアルコール又はポリビニルアセタールが使用される。DD-A 2 2 2 8 8 0には、改良された防水性を備えたポリビニルアセタールの製造が記載されている。これは、アセトアルデヒドによりアセタール化されたポリビニルアルコールの存在下で、酢酸ビニルを重合させることにより得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、セメント用途での使用の際に、ポリビニルアルコール安定化

4

ポリマーと比較して、良好な粘度安定性もしくはセメント安定性を有し、セメント硬化を阻害しないポリマーを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、ビニルエステル、（メタ）アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化合物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共重合可能な他のモノマーからなるエマルジョンポリマー又はサスペンションポリマーを基礎とする、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタール-グラフトポリマーであって、これは、酢酸ビニル単位0~5.0モル%、ビニルアルコール単位75~95モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~20モル%を有するポリビニルアセタールでグラフトされている。

【0007】本発明の他の対象は、ビニルエステル、

（メタ）アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、1, 3-ジエン及びビニルハロゲン化合物を包含する群からのモノマー1種以上及び場合によりこれらと共重合可能な他のモノマーを、水性媒体中で、保護コロイドa) 1種以上の存在下で、ラジカル開始乳化重合又は懸濁重合させ、場合により、そうして得られたポリマー分散液を微粒化保護コロイドb) 1種以上の存在下に乾燥させることにより、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形のポリビニルアセタール-グラフトポリマーを、製造する方法であって、その場合、重合は、pH-値5~8で実施し、保護コロイドa) として、酢酸ビニル単位0~5.0モル%、ビニルアルコール単位75~99モル%、C-原子3~7個を有するアルデヒドから誘導されるアセタール単位0.1~20モル%を有し、ポリビニルアルコールを基礎とする粘度2~30 mPa sを有する、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールを使用し、また、微粒化保護コロイドb) として、a) とは異なる保護コロイドを使用する。

【0008】好適なビニルエステルは、C-原子1~12個を有するカルボン酸のビニルエステルである。酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニル-2-エチルヘキサノエート、ビニラウレート、1-メチルビニルアセテート、ビニルピバレート及びC-原子9~11個の $\alpha$ -分枝モノカルボン酸のビニルエステル、例えばVe o Va 9又はVe o Va 10（両方ともFirma Shellの登録商標名）が有利である。特に有利なのは、酢酸ビニルである。

【0009】アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの群からの好適なモノマーは、C-原子1~15個を有する非分枝又は分枝のアルコールのエステルである。有利なメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エ

(4)

5

チルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートである。メチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートが特に有利である。

【0010】ビニル芳香族化合物としては、スチレン、メチルスチレン及びビニルトルエンが有利である。有利なビニルハロゲン化合物は、塩化ビニルである。有利なオレフィン、エチレン、プロピレンであり、有利なジエンは、1, 3-ブタジエン及びイソプレンである。

【0011】場合により、モノマー混合物の全質量に対して、0.1~5質量%の補助モノマーを更に共重合させてもよい。有利には、0.5~2.5質量%の補助モノマーを使用する。補助モノマーの例は、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸、有利にアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸及びマレイン酸；エチレン性不飽和カルボン酸アミド及びエチレン性不飽和カルボン酸ニトリル、有利にアクリルアミドおよびアクリルニトリル；フマル酸及びマレイン酸のモノー及びジエステル、例えばジエチルー及びジイソプロピルエステル並びに無水マレイン酸、エチレン性不飽和スルホン酸もしくはその塩、有利にはビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチループロパンスルホン酸である。他の例は、予架橋性モノマー、例えば多重エチレン性不飽和モノマー、例えばジビニルアジペート、ジアリルマレエート、アリルメタクリレート又はトリアリルシアヌレートであり、又は後架橋性モノマー、例えばアクリルアミドグリコール酸(AGA)、メチルアクリルアミドグリコール酸メチルエステル(MAGME)、*N*-メチロールアクリルアミド(NMA)、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メチロールアリルカルバメート、アルキルエーテル、例えばイソブトキシエーテル、又は*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド及び*N*-メチロールアリルカルバメートのエステルである。エポキシド官能性モノマー、例えばグリシジルメタクリレート及びグリシジルアクリレートも好適である。他の例は、珪素官能性モノマー、例えばアクリルオキシプロピトリ(アルコキシ)-及びメタクリルオキシプロピトリ(アルコキシ)-シラン、ビニルトリアルコキシシラン及びビニルメチルジアルコキシシランであり、その際、アルコキシ基として、例えばエトキシ-及びエトキシプロピレングリコールエーテル基を含有してよい。ヒドロキシ-又はCO-基を有するモノマー、例えばメタクリル酸-及びアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチルー、ヒドロキシプロピルー又はヒドロキシブチルアクリレート又はメタクリレート並びにジアセトンアクリルアミド

6

及びアセチルアセトキシエチルアクリレート又はメタクリレートのような化合物も挙げられる。

【0012】群：酢酸ビニル、C-原子9~11個を有する $\alpha$ -分枝モノカルボン酸のビニルエステル、塩化ビニル、エチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、スチレンからのモノマー1種以上を含有するモノマー又は混合物が、特に有利である。酢酸ビニルとエチレンとの混合物；酢酸ビニルと、エチレンと、C-原子9~11個を有する $\alpha$ -分枝モノカルボン酸のビニルエステルとの混合物；*n*-ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレート及び/又はメチルメタクリレートとの混合物；スチレンと群：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートからのモノマー1種以上との混合物；酢酸ビニルと群：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートからのモノマー1種以上と、場合によりエチレンとの混合物が最も好ましく、その場合、前記混合物は、場合により更に前記補助モノマーの1種以上を含有しても良い。

【0013】その場合、モノマーの選択もしくはモノマーの質量の割合の選択は、一般に、ガラス転移温度 $T_g$ が $-50^{\circ}\text{C}$ ~ $+50^{\circ}\text{C}$ 、有利に $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $+40^{\circ}\text{C}$ になるように行う。ポリマーのガラス転移温度 $T_g$ は、公知の方法で、示差走査熱量測定(DSC)を用いてもとめることができる。 $T_g$ は、Fox等式により、近似的に予測することもできる。Fox, T. G., Bull. Am. Physics Soc., 1, 3, 123頁(1956)により、以下の式が適用される： $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$  [式中、 $x_n$ は、モノマー $n$ の質量分数(Massebruch: 質量%/100)を表し、 $T_{gn}$ は、モノマー $n$ のホモポリマーのガラス転移温度(ケルビン)である]。ホモポリマーに関する $T_g$ 値は、Polymer Handbook, 第2版, J. Wiley & Sons, New York (1975)に記載されている。

【0014】好適なポリビニルアセタールは、酢酸ビニル単位0~5モル%、ビニルアルコール単位75~99モル%、有利に80~98モル%、C-原子3~7個、有利にC-原子4、6又は7個を有するアルデヒドからそれぞれ誘導されるアセタール単位0.1~20モル%、有利に10~20モル%、特に有利に11~15モル%を有する部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールである。好適なアルデヒドの例は、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール及びヘキサナール並びにこれらのアルデヒドの相互の混合物又は

(5)

7

これらのアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物である。ポリビニルアセタールの基礎となるポリビニルアルコールの粘度は、1～30mPas (DIN53015、4%水溶液、20℃でのヘブラーによる方法) である。

【0015】ポリビニルアセタールは、ポリビニルアセタールの公知の製造方法により、製造することができる。高められた温度(30℃～80℃)で、酸触媒(塩酸、硫酸)下に、水相中で、部分又は完全けん化ポリビニルアルコールをアセタール化するのが好ましい。ポリビニルアセタールは、有利には単離せず、水溶液として直接に重合に使用する。75モル%より大、有利に90モル%より大の加水分解度及び粘度1～30mPas (DIN53015、2%水溶液、ヘブラーによる方法)を有する高ー及び完全けん化ポリビニルアルコールが、好適な出発ポリビニルアルコールであることが判明していた。

【0016】グラフトポリマーの製造は、乳化重合法又は懸濁重合法、有利には乳化重合法により行い、その際、重合温度は、一般に40～100℃、有利に60～80℃である。気体モノマー、例えばエチレン、1,3-ブタジエン又は塩化ビニルとの共重合は、圧力下、一般に5bar～100barで、実施してもよい。重合は、pH値5～8で実施する。

【0017】重合の開始は、乳化重合又は懸濁重合に慣用である水溶性もしくはモノマー可溶性の開始剤又はレドックス開始剤-組み合わせ物を用いて行う。水溶性開始剤の例は、ペルオキシ二硫酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、過酸化水素、*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシニリン酸カリウム、*t*-ブチルペルオキシピバレート、クメンヒドロペルオキシド、イソプロピルベンゾールモノヒドロペルオキシド及びアゾビスイソブチロニトリルである。モノマー可溶性開始剤の例は、ジセチルペルオキシジカルボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、ジベンゾイルペルオキシドである。前記開始剤は、一般に、モノマーの全質量に対して、0.01～0.5質量%の量で使用する。

【0018】レドックス開始剤として、前記開始剤と還元剤とを組み合わせた組み合わせ物を使用する。好適な還元剤は、アルカリ金属及びアンモニウムの亜硫酸塩及び重亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、スルホキシル酸の誘導体、例えばスルホキシル酸亜鉛又はアルカリホルムアルデヒドスルホキシレート、例えばヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム及びアスコルビン酸である。還元剤量は、モノマーの全質量に対して、有利に0.01～0.5質量%である。

【0019】分子量の制御のために、重合の間に、調整物質を使用することができる。調整剤を使用する場合は、これらは、通常、重合すべきモノマーに対して、

8

0.01～5.0質量%の量で使用し、反応成分と別々に又はこれと予混合して配量する。そのような物質の例は、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸メチルエステル、イソプロパノール及びアセトアルデヒドである。有利には、調整物質を使用しない。

【0020】重合の際に、グラフトすべきポリビニルアセタールを保護コロイドa)として使用する。ポリマー中のポリビニルアセタール保護コロイドの割合は、それぞれモノマー分に対して、3～20質量%、有利に5～15質量%である。保護コロイド分は、全て装入するか、又は部分的に装入し、部分的に供給することもできる。有利には、全量の少なくとも5質量%である保護コロイドを装入し、大抵は、保護コロイド分を完全に装入するのが好ましい。場合によっては、重合の間、ポリビニルアセタール保護コロイドa)に補足して、他の保護コロイドb)、例えば部分けん化又は完全けん化ポリビニルアルコール、例えば80～95モル%の加水分解度及び4%水溶液のヘブラー粘度1～30mPas (20℃でのヘブラーによる方法、DIN53015)を有するほぼ部分けん化されたポリビニルアルコールを使用することができる。他の保護コロイドb)を添加せずに重合させるのが有利である。

【0021】本発明による方法では、乳化剤無添加で重合させるのが有利である。例外的には、更に補足的に少量の乳化剤を、場合により、モノマー量に対して、1～5質量%で使用するのが有利であることもある。好適な乳化剤は、アニオン性、カチオン性乳化剤並びに非イオン性乳化剤である。例えば、アニオン性界面活性剤、例えばC-原子8～18個の鎖長のアルキルスルフェート、疎水基にC-原子8～18個を有し、40個までのエチレン-又はプロピレンオキシド単位を有するアルキル-又はアルキルアリアルエーテルスルフェート、C-原子8～18個のアルキル-又はアルキルアリアルスルホネート、スルホ琥珀酸と1価アルコール又はアルキルフェノールとのエステル及び半エステルであり、又は非イオン性界面活性剤、例えばエチレンオキシド単位8～40個を有するアルキルポリグリコールエーテル又はアルキルアリアルポリグリコールエーテルである。

【0022】モノマーは、全部装入するか、全部供給するか、又は部分的に装入し、残分を重合開始後に供給することもできる。モノマーの全質量に対して50～100質量%を装入し、残分を供給する様に行うのが有利である。供給は、別々に(空間的及び時間的)実施できるか又は供給すべき成分を全部又は部分的に予乳化させて供給することができる。

【0023】補助モノマーは、その化学的性質に応じて、同様に、完全に装入できるか又は供給できる。部分的な装入又は供給も可能である。酢酸ビニルポリマーでは、その共重合パラメータに依存して、補助モノマーを

(6)

9

配量するか又は装入する。例えば、アクリル酸誘導体を配量し、ビニルスルホネートを装入することができる。モノマー転換率は、開始剤配量で制御する。開始剤は、全部一緒に供給する。

【0024】重合の終了後に、公知の方法を使用して、例えばレドックス触媒により開始された後重合により、残モノマー除去のために後重合させることができる。揮発性残モノマーは、蒸留により、有利に減圧下で、場合により不活性搬送ガス、例えば空気、窒素又は水蒸気の導通又は導入下で除去することもできる。

【0025】本発明による方法で得られた水性分散液は、固体含有量30～75質量%、有利に50～60質量%を有する。水に再分散可能なポリマー粉末の製造のために、水分散液は、保護コロイドb) (微粒化保護コロイド) の添加後に、例えば流動層乾燥、凍結乾燥又はスプレー乾燥により、乾燥させる。分散液は、スプレー乾燥させるのが有利である。その場合、スプレー乾燥は、慣用のスプレー乾燥装置で行い、噴霧は、1成分、2成分又は多成分ノズル (Mehrstoffduesen) 又は回転板を用いて行うことができる。出口温度は、一般に45℃～120℃、有利に60℃～90℃の範囲で、装置、樹脂のT<sub>g</sub>及び所望の乾燥度に応じて選択される。

【0026】好適な保護コロイドb) は、部分けん化されたポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；水溶液の形の多糖類、例えば澱粉 (アミロース及びアミロペクチン)、セルロース及びそのカルボキシメチルー、メチルー、ヒドロキシエチルー、ヒドロキシプロピルー誘導体；プロテイン、例えばカゼイン又はカゼイネート、大豆プロテイン、ゼラチン；リグニンスルホネート；合成ポリマー、例えばポリ (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリレートとカルボキシル官能性コモノマー単位とのコポリマー、ポリ (メタ) アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びその水溶性コポリマー；メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸-及びビニルエーテルマレイン酸-コポリマーである。

【0027】一般に、微粒化保護コロイドb) は、水性ポリマー分散液のポリマー成分に対して、3～30質量%の総質量で使用され、有利には、ポリマー成分に対して、5～20質量%で使用される。加水分解度80～95モル%、及び4%水溶液中のヘブラー粘度1～30 mPa s (20℃でのヘブラーによる方法、DIN 53015) を有する部分けん化されたポリビニルアルコールを使用するのが好ましい。他の有利な実施形では、微粒化補助として、ポリビニルアルコールのほかに他の保護コロイドは、使用されない。

【0028】微粒化に際しては、ベースポリマーに対して、1.5質量%までの消泡剤の含有が、極めて好都合であると判明している。ブロッキング安定性 (Verblockungstabilität) の改良により、貯蔵性を高めるため

10

に、特に低ガラス転移温度を有する粉末の場合は、得られた粉末に、ポリマー成分の全質量に対して有利に30質量%までの粘着防止剤 (Antiblockmittel) (抗粘結剤 (Antibackmittel)) で仕上げ加工を施すことができる。粘着防止剤の例は、好ましくは10 nm～10 μmの範囲の粒径のCa-又はMg-カーボネート、タルク、石膏、珪酸、カオリン、珪酸塩である。

【0029】微粒化すべき原料の粘度は、<500 mPa s (20回転、23℃でのブルックフィールド粘度)、有利に<250 mPa sの値が得られるように、固体含有量に関して、調整される。微粒化すべき分散液の固体含有量は、>35%、有利に>40%である。

【0030】適用技術特性の改良のために、微粒化の際に、他の添加物を添加することができる。有利な実施形では含有される、分散粉末組成物の他の成分は、例えば顔料、充填剤、気泡安定剤、疎水性化剤である。

【0031】ポリビニルアセタール-グラフトポリマーは、水性分散液又は水中に再分散可能な粉末の形で、これに典型的な用途範囲で使用するすることができる。例として、場合により水硬性結合剤、例えばセメント (ポルトランド-、アルミン酸塩-、トラス-、スラグ-、マグネシア-、ホスフェートセメント)、石膏及び水ガラスと組み合わせた建築上化学生成物がある。特に、建築用接着剤、例えばタイル接着剤及び完全熱絶縁接着剤、並びに漆喰剤、パテ材料、床パテ材料、流展材料、シールスラリー、目塗りモルタル及び着色剤の製造に使用される。更に、被覆剤及び接着剤用の結合剤として、又は織物、繊維材料及び紙用の被覆剤又は結合剤として使用される。

【0032】以下の例により、本発明を詳細に説明する。

#### 【0033】

##### 【実施例】ポリビニルアセタール1

加水分解度98モル%及び4%水溶液でのヘブラー粘度2 mPa s (20℃でのヘブラーによる方法、DIN 53015) のポリビニルアルコール及びブチルアルデヒドから、アセタール化度11モル%及びビニルアルコール単位89モル%のポリビニルブチラールを製造した。

##### 【0034】ポリビニルアセタール2

加水分解度98モル%及びヘブラー粘度3 mPa sのポリビニルアルコール及びブチルアルデヒドから、アセタール化度11モル%及びビニルアルコール単位89モル%のポリビニルブチラールを製造した。

##### 【0035】ポリビニルアセタール3

加水分解度98モル%及びヘブラー粘度4 mPa sのポリビニルアルコール及びブチルアルデヒドから、アセタール化度11モル%及びビニルアルコール単位89モル%のポリビニルブチラールを製造した。

##### 【0036】ポリビニルアセタール4

加水分解度98モル%及びヘブラー粘度2 mPa sのポ

(7)

11

リビニルアルコール及びヘキサナールから、アセタール化度11モル%及びビニルアルコール単位89モル%のポリビニルヘキサナールを製造した。

【0037】ポリビニルアセタール5

加水分解度98モル%及びヘプラー粘度2mPasのポリビニルアルコール及びアセトアルデヒドから、アセタール化度15モル%及びビニルアルコール単位85モル%のポリビニルアセタールを製造した。

【0038】例1:

ポリビニルアセタール1を用いる乳化重合

重合容器に、水180g、ポリビニルアセタール1(14%水溶液)381g、Veova10 107g及び酢酸ビニル427gを装入した。この予エマルジョンをpH値7.0に調整し、50℃まで加温した。重合の開始のために、t-ブチルヒドロペルオキシド(0.2%水溶液)及びホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム(0.3%水溶液)をそれぞれ3g/時間で供給した。温度は冷却により65℃に保持した。反応開始30分後に、Veova10 107g、酢酸ビニル427g及びポリビニルアセタール1 381g及び水57gの配量を開始した。これらの量は3時間以内に供給した。引き続き、更に1時間、後重合させ、冷却した。完成分散液をpH値約7に調整した。分散液は固体含有量48.6%及び粘度83mPasを有した。加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPasのポリビニルアルコール5質量%(固体/固体)の添加後、分散液を公知の方法により、飛散させて粉末に加工した。得られた粉末は、良好な流動性を有し、良好に再分散可能であり、また、非塊化性(Blockstabil)であった。

【0039】例2:

ポリビニルアセタール1を用いる乳化重合

例1と同様に、酢酸ビニル及びVeova10を、エチレンの存在下に、圧力オートクレーブ中で重合させた。混合ポリマー中のエチレン含有量は、約8質量%であった。分散液は固体含有量54.7%及び粘度305mPasを有した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性を有し、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0040】例3:

ポリビニルアセタール2を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール2を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。分散液は固体含有量54.0%及び粘度890mPasを有した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性を有し、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0041】例4:

ポリビニルアセタール3を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール3を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。分散液は固体含有量50.5%及び粘度955mPasを有した。分散液は、例1と同様に、飛

12

散させて、流動的で、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0042】例5:

ポリビニルアセタール4を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール4を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。分散液は固体含有量43.5%及び粘度2400mPasを有した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性があり、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

10 【0043】比較例6:

ポリビニルアセタール5を用いる乳化重合

保護コロイドとして、ポリビニルアセタール5を用いて、例1と同様に、重合させた。分散液は凝固した。

【0044】比較例7:

ポリビニルアセタール1を用いる乳化重合

ポリビニルアセタール1を用いて、例1と同様に、分散液を製造した。pH値は、重合前に調整せず、4.2であった。分散液は凝固した。

【0045】比較例8:

20 ポリビニルアルコールを用いる乳化重合

例2の工程と同様に、酢酸ビニル及びエチレンを質量比93:7で重合させた。安定化のために、ポリビニルアセタール-保護コロイドのかわりに、加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPasのポリビニルアルコールを、酢酸ビニルに対して、8質量%で使した。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動性があり、再分散可能であり、また、非塊化性の粉末が得られた。

【0046】比較例9:

30 ポリビニルアルコールを用いる乳化重合

例1の工程と同様に、酢酸ビニル及びVeova10を質量比80:20で、加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPasのポリビニルアルコールの存在下に重合させた。分散液は、例1と同様に、飛散させて、流動的で、再分散可能な、非塊化性の粉末が得られた。

【0047】比較例10:

ポリビニルアルコールを用いる乳化重合、ポリビニルブチラールを用いるスプレー乾燥

40 例1の工程と同様に、酢酸ビニル及びVeova10を質量比80:20で、しかしながら加水分解度88モル%及びヘプラーによる粘度4mPasのポリビニルアルコールの存在下に重合させた。分散液は、例1と同様に、飛散させ、その際、微粒化保護コロイドとして、ポリビニルアセタール1を使用した。流動的で、再分散可能な、不粘着粉末が得られた。

【0048】セメント安定性の測定:以下の調合のセメント混合物を攪拌した。

【0049】

50

(8)

13		14
ポルトランドセメント		82.5 g
方解石 (CaCO <sub>3</sub> )	10~40 μm	75 g
珪砂	200~500 μm	142 g
分散物 (粉末)		29 (15) g
水		100 g

これらの混合物の粘度は、攪拌直後 (V<sub>0</sub>) と60分後 (V<sub>60</sub>) に測定した。商: V<sub>60</sub>/V<sub>0</sub>は、粘度上昇及びセメント安定性の尺度である。この値に100を掛け、%値として記載する。

【0050】試験結果は、表1にまとめた。

10

【0051】本発明による工程は、例外なくセメント安定性ポリマーをもたらす。セメント安定性は、慣用的に使用される比較可能なポリビニルアルコール安定化粉末の場合 (比較例8~10) よりも、良好である。

【0052】

【表1】

表 1:

例	セメント安定性 %
例 1	142
例 2	130
例 3	143
例 4	137
例 5	132
比較例 6	凝 固
比較例 7	凝 固
比較例 8	163
比較例 9	157
比較例 10	165

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコート\* (参考)

C 0 4 B 24/28

C 0 4 B 24/28

Z

C 0 8 F 261/12

C 0 8 F 261/12

C 0 9 D 151/00

C 0 9 D 151/00

C 0 9 J 151/00

C 0 9 J 151/00

(72) 発明者 ペーター バル

F ターム (参考) 4J026 AA16 AA29 AA34 AA37 AA38

ドイツ連邦共和国 エマーティング ケッ

AA45 BA12 BA50 DA03 DA07

テラーシュトラッセ 11

DB03 DB04 FA03 GA02

(72) 発明者 ペーター チルナー

4J038 CP021 CP081 GA02 MA08

ドイツ連邦共和国 エマーティング ハウ

MA10

プトシュトラッセ 10

4J040 DL041 DL131 JA03 NA12

NA14